



特許庁長官	1975年5月2日 第P2519575.9号
ドイツ連邦共和国	1975年5月2日 第P2519576.0号
ドイツ連邦共和国	1975年11月13日 第P2550909.5号

特許願

昭和51年5月4日

特許庁長官 片山石郎殿

1. 発明の名称
重合体 - 及びオリゴマーホルマール、その製法及びそれを含有する防焰性プラスチック
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 3
3. 発明者
住所 ドイツ連邦共和国トロイスドルフ・プファレル・ケンテ
ミツヒ・ブラッツ 14
氏名 ノーベルト・フォルコマー (ほか5名)
4. 特許出願人
住所 ドイツ連邦共和国トロイスドルフ・ベテルクケルン
(普地なし)
名称 デイナミート・ノーベル・アクチエンゲゼルシャフト
代表者 フーベルト・キング
同 ハイブリッヒ・シュバイヒエル
国籍 ドイツ連邦共和国
5. 代理人
住所 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
新東京ビルディング 電話(216)5031~5番
氏名 (0017) 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ
(ほか1名)

⑪特開昭 51-135997

⑬公開日 昭51.(1976)11.25

⑫特願昭 f1-f1268

⑫出願日 昭51.(1976)5.4

審査請求 未請求 (全19頁)

庁内整理番号

6714 45

6023 48

6746 48

⑫日本分類

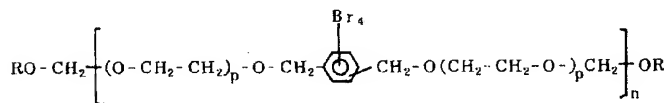
26(1)CP
25(1)A261.1
25(1)D32

⑫Int.Cl²

C08G 4/0011
C08L 67/02
C08L 49/00

明細書

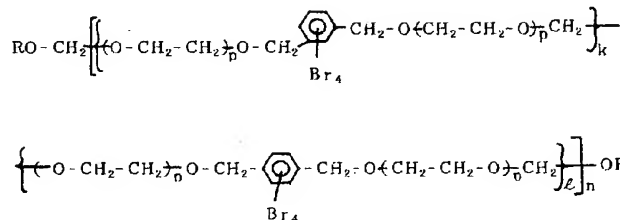
1. 発明の名称
重合体 - 及びオリゴマーホルマール、その製法及びそれを含有する防焰性プラスチック
2. 特許請求の範囲
1. 式:



[式中 p は数値 0 又は 1 を表わし、n は正の整数 2 ~ 200 を表わしかつ末端基 R は場合によりハロゲン置換されている、C-原子 3 ~ 8 個を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基もしくは 1 箇所又は 2 箇所アルキル-又はヒドロキシアルキルエーテル基で置換されているアリアル基又はアルアルキル基を表わす]を有する、テトラブロムキシリレングリコールの p-、m-及び o-異性体及び/又はテトラブロムキシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)の異性体

テル)の異性体をベースとする重合体 - 及びオリゴマーホルマール

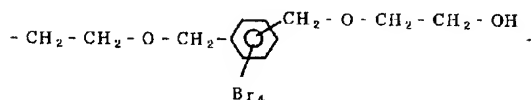
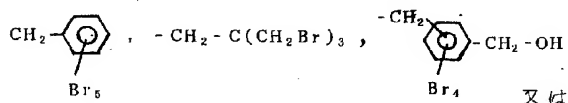
2. 一般式:



[式中 p = 0 又は 1 を表わし、n = k + l で正の整数 2 ~ 200 を表わしかつ末端基 R は特許請求の範囲第 1 項記載のものを表わす]の、テトラブロム-m-キシリレングリコール及び/又はテトラブロム-m-キシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)並びに付加的にテトラブロム-p-キシリレングリコール及び/又はテトラブロム-p-キシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)をベースとする特許請求の範囲第 1 項記載の共重合体ホルマ

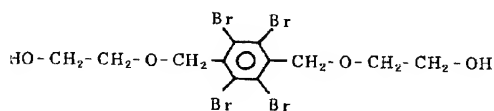
ール並びに縮合成分として相応する α - 異性体ジオールを一緒に使用することにより得られたポリホルマール

3. 末端基 R が $-(CH_2)_3-CH_3$, $-CH_2-CH_2-O-$



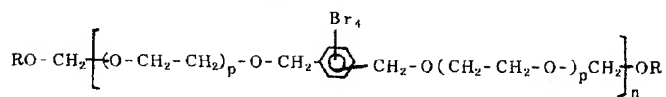
を表わす特許請求の範囲第1項又は第2項記載の重合体ホルマール

4. テトラブロムキシリレン-ビス(β -ヒドロキシエチルエーテル)が式:



を有する特許請求の範囲第1項記載の重合体 -

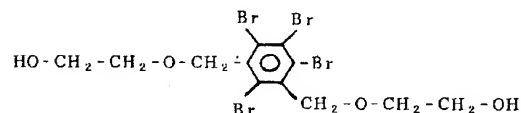
ル1種又は数種もしくは異性体テトラブロムキシリレン-ビス(β -ヒドロキシエチルエーテル)1種又は数種をパラホルムアルデヒド、ジアルキルホルマール又はホルムアルデヒドとモル比2:1~1:1で、酸触媒の存在で反応させることを特徴とする式:



[式中 p は数値0又は1を表わし、n は正の整数2~200を表わしかつ末端基 R は場合によりハロゲン置換されている、C-原子3~8個を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基もしくは1個所又は2個所でアルキル-又はヒドロキシアルキルエーテル基で置換されているアリール基又はアルアルキル基を表わす]を有する、テトラブロムキシリレングリコールの p -、m - 及び α - 異性体及び/又はテトラブロムキシリレン-ビス(β -ヒドロキシエチルエーテル)の異性体をベースとする重合体 - 及びオ

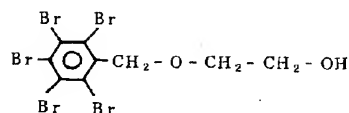
及びオリゴマーホルマール

5. テトラブロムキシリレン-ビス(β -ヒドロキシエチルエーテル)が式:



のテトラブロム-m-キシリレン-ビス(β -ヒドロキシエチルエーテル)である特許請求の範囲第1項記載の重合体 - 及びオリゴマーホルマール

6. 式:



のペンタブロムベンジル- β -ヒドロキシエチル-エーテルから得られた特許請求の範囲第1項記載の重合体 - 及びオリゴマーホルマール

7. 異性体テトラブロムキシリレングリコー

リゴマーホルマールの製法

8. 異性体テトラブロムキシリレングリコール1種又は数種もしくは異性体テトラブロムキシリレン-ビス(β -ヒドロキシエチルエーテル)1種又は数種をパラホルムアルデヒドとモル比2:1~1:2、殊に1:1~1:1.5で、直鎖状か又は分枝鎖状のC₃~C₈-一価アルコール、殊にブタノールの存在及び酸触媒の存在で反応させる特許請求の範囲第7項記載の重合体ホルマールの製法

9. 異性体テトラブロムキシリレングリコール1種又は数種もしくは異性体テトラブロムキシリレン-ビス(β -ヒドロキシエチルエーテル)1種又は数種をジアルキルホルマールとモル比2:1~1:2で酸触媒の存在で反応させる特許請求の範囲第7項記載の重合体 - 又はオリゴマーホルマールの製法

10. 異性体テトラブロムキシリレン-ビス(β -ヒドロキシエチルエーテル)1種又は数種をホルムアルデヒドとモル比2:1~1:2で

触媒の存在で反応させる特許請求の範囲第7項記載の重合体又はオリゴマーホルマールの製法

11. 異性体テトラブロムキシリレングリコール全部又は一部を相応するテトラブロムキシリレンジアセテートに代える特許請求の範囲第7項～第10項いずれかに記載の方法

12. p -、m - 及び o - テトラブロムキシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) 又はその混合物が、異性体テトラブロムキシリレンジクロリド1種又は数種をエチレングリコールと重量比1:4～1:1、殊に1:3～1:1.5で、温度範囲80～170℃、殊に120～150℃で、特にテトラブロムキシリレンジクロリド/水酸化アルカリのモル比範囲2:1～1:2、殊に1.5:1～1:1.5の水酸化アルカリを存在させて反応させることにより得られる特許請求の範囲第7項～第11項記載の製法

13. 防焰剤として式:

重合体 - 又はオリゴマーホルマールを含有する特許請求の範囲第13項記載の防焰性プラスチック

15. 防焰剤中の臭素及び塩素の含量が35～85重量%, 殊に50～75重量%の量である特許請求の範囲第13項又は第14項記載の防焰性プラスチック

16. プラスチックに対する防焰剤の添加量が5～20重量%, 殊に7～12重量%の量である特許請求の範囲第13項又は第14項記載の防焰性プラスチック

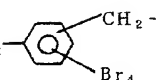
17. プラスチックの防焰剤として特許請求の範囲第1項～第6項記載の化合物1種又は数種が含まれている特許請求の範囲第13項記載の防焰性プラスチック

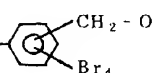
3 発明の詳細な説明

本発明は、テトラブロムキシリレングリコールの p -、m - 及び o - 異性体及び/又はテトラブロムキシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) の異性体をベースとするオリゴ

特開昭51-135997(3)

$$R_1O-CH_2-\left[O-R-O-CH_2\right]_n-OR_2$$

[式中基 R は ]

-CH₂-CH₂-O-CH₂--CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- 又は

-CH₂-C=C-CH₂- を表わし、

$$\begin{array}{c} | \quad | \\ Br \quad Br \end{array}$$

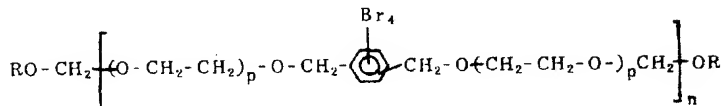
両方の末端基 R₁ 及び R₂ は同じか又は異なっておりかつ場合によりハロゲン置換されている、直鎖状か又は分枝鎖状の C - 原子 3～8 個を有するアルキル基もしくは 1 個所又は 2 個所でアルキル - 又はヒドロキシアルキルエーテル基で置換されているアリール基又はアルアルキル基を表わしかつ重合度 n は正の整数 2～200 を表わす] のハロゲン含有の重合体 - 又はオリゴマーホルマールを有する有機ハロゲン化合物含有防焰性プラスチック


14. 特許請求の範囲第1項又は第2項記載の

マー及び重合体ホルマール、その製法並びにそれに使われるテトラブロムキシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) 及びペンタブロムベンジル - β - ヒドロキシエチルエーテルの異性体に関する。

本発明の他の目的は、その防焰剤としての使用でありかつ防焰性プラスチックである。

重合体ホルマールは、一般式:

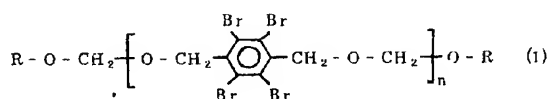


[式中 p は数値 0 又は 1 を表わし、n は正の整数 2～200 を表わしかつ末端基 R は場合によりハロゲン置換されている、直鎖状か又は分枝鎖状の C - 原子 3～8 個を有するアルキル基もしくは 1 個所又は 2 個所でアルキル - 又はヒドロキシアルキルエーテル基で置換されているアリール基又はアルアルキル基を表わす] を有する。基 R が $-(CH_2)_3-CH_3$, $-CH_2-CH_2-O-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-CH_2-C(CH_2Br)_3$,  Br₅

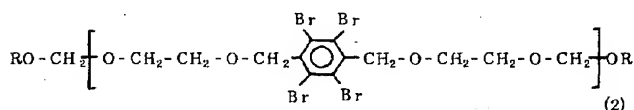
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ であると優れており、その際にハロゲン置換基は臭素でありかつアリアル基は単核である。

範囲 4 ~ 25 の縮合度 n を有するポリホルマールが優れている。

テトラブロム - p - キシリレングリコールをベースとして式：



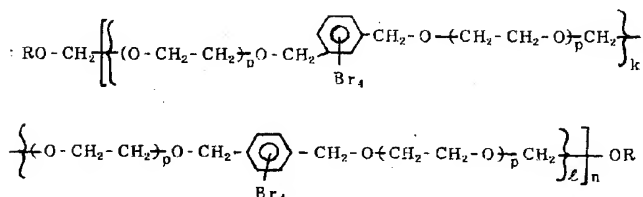
のホルマールが生成されかつテトラブロム - p - キシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) をベースとして式：



のホルマールが生成され並びにそれぞれ o - 及

び m - 異性体をベースとしてベンゼン環の o - もしくは m 位で重合しているホルマールが生成される。テトラブロム - o - キシリレングリコール並びにテトラブロム - o - キシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) をベースとする重合体ホルマールでは環状単量体ホルマールもまた平衡範囲で存在するので、 p - 及び m - 異性体をベースとする重合体ホルマールが非常に優れている。

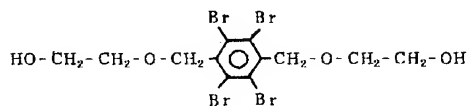
共重合体ホルマールは、一般式：



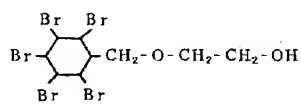
[式中 p は 0 又は 1 であり、 n は $k+l$ で、正の整数 2 ~ 200 を表わしかつ末端基 R は前記のものを表わす] で、テトラブロム - m - キシ

リレングリコール及び／又はテトラブロム - m - キシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) 並びに付加的にテトラブロム - p - キシリレングリコール及び／又はテトラブロム - p - キシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) をベースとして、また縮合成分として相応する o - 異性体ジオールと一緒に使用して生成することができる。

本発明により、式：



のテトラブロムキシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル)、相応する o - 及び m - 異性体並びに異性体混合物、式

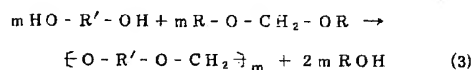


のペンタブロムベンジル - β - ヒドロキシエチ

ルエーテルをポリホルマールもしくは末端基 R の骨格形成に使用することができる。

一群の特定ジオールから重合体ホルマールを製造することは公知であり、例えば " アドヴァンシズ・イン・ケミストウリー (Advances in Chemistry) "、第 34 巻、200 頁 (1962 年) (W. Jackson 及び J. Caldwell 共著) に記載されている。これによると基本的に 2 種の製法により目的が達成される。

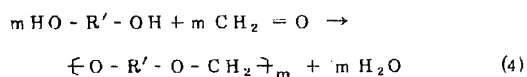
一方の方法即ちアセタール交換により、ジオールを H_2SO_4 、 H_3PO_4 、ベンゼンスルホン酸、 p - トルエンスルホン酸 (p - T S)、メタンジスルホン酸のような酸触媒の存在でジアルキルホルマールと次の反応式：



により反応させ、その際に相応するアルコール ROH は揮発性反応成分として系から除去する。アセタール交換反応は温度範囲 140 ~ 180 °C で進行するので、アルキル基 $\text{R} \geq \text{C}_3$ 、殊に C_4 、

の比較的低揮発性のジアルキルホルマールを使用すると有利である。しかしながらジアルキルホルマール法は広い適用範囲で、ジアルキルホルマールを前の反応段階でアルコールとホルムアルデヒドとの反応により製造しなければならないという欠点を有している。

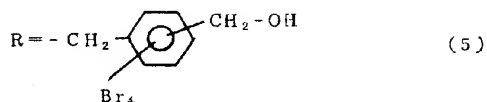
ジャクソン及びカルドウェルにより記載された他の方法によれば、ジオールをパラホルムアルデヒドと式(4)：



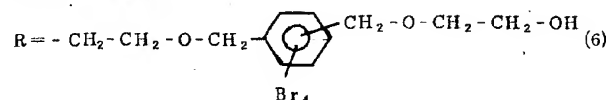
により、前記の酸触媒の存在で溶剤としてのベンゼン又はシクロヘキサン中で反応させかつ反応水を系から除去する。

この方法をテトラブロムキシリレングリコールから成る構造式(1)の重合体ホルマールの製造に適用する場合に、その結果は不良である。パラホルムアルデヒドの解重合により生じるホルムアルデヒドは反応系から逃出し、不変のテトラブロムキシリレングリコールが残留する

ル)とジブチルホルマールとのモル比は範囲2:1~1:2であつてよく、殊にジオールとジアルキルホルマールとのモル比は範囲1:1~1:1.5で適用する。反応成分のモル比はホルマール(1)及び(2)中の末端基Rの特性に作用する。モル比がジオール/ジアルキルホルマール=1又は>1である場合、末端基は一面アルコール、ペンタブロムベンジル-β-ヒドロキシエチルエーテルと一緒に使用しないでジオールとしてテトラブロムキシリレングリコールを使用すると構造(5)：



を有しておりもしくはテトラブロムキシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)を使用すると構造(6)：



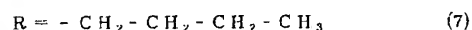
(比較例5及び6)。

これらの前記の限定を伴つて、式(3)及び(4)により、本発明によるホルマールの製造は、これ用に従来使われていなかったジオール、テトラブロムキシリレングリコールもしくはテトラブロムキシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)の使用下に可能であるが、必ずしも無条件には優れてはいない。

酸触媒、殊にp-TSの存在でテトラブロムキシリレングリコールもしくはテトラブロムキシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)とジアルキルホルマール、特にジブチルホルマールとのアセタール交換により式(1)及び(2)の重合体ホルマールの製造は達成される。溶剤としては、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン又はトリクロルベンゼンのような塩素化芳香族炭化水素が該当する。有利にはo-ジクロルベンゼンを使用する。テトラブロムキシリレングリコールもしくはテトラブロムキシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテ

を有する。

バッチ中のジオール/ジアルキルホルマールのモル比が1より小さい場合には、ジアルキルホルマールの増加する割合に由来する末端基が生じ、例えばテトラブロムキシリレングリコール又はテトラブロムキシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)とジブチルホルマールをベースとするポリホルマールにおいて構造(7)：



の末端基が生じる。

主に又は専ら構造(5)又は(6)の末端基が存在する場合にはそれ以上の縮重合は極めて限られているか又は殆んどは不可能であるが、構造(5)及び(7)又は(6)及び(7)の末端基の割合が均衡している場合にはブタノール脱離下に更にアセタール交換することによりもしくは主に構造(7)の末端基が存在する場合にはジアルキルホルマール、特にジブチルホルマールの脱離下にアセタール交換する

ことにより更に分子を拡大することができるが、但しその際に有利な反応条件（反応時間、触媒の存在における温度上昇）を選択する。

詳細には、ジアルキルホルマールを介する構造（1）又は（2）のポリホルマルの製造は、反応成分のジオール〔テトラブロムキシリレングリコール又はテトラブロムキシリレンビス（ β -ヒドロキシエチルエーテル）〕及びジアルキルホルマール、特にジブチルホルマールを、使用するジオールに対して0.1～5重量%、殊に0.3～1.5重量%のp-TSと共に例えばo-ジクロルベンゼン中に存在させ（40～70%溶液）かつ攪拌下及び弱い窒素流の導通下に反応温度に加熱するようにして行なう。浴温150～160℃でアルコール、特にブタノールの脱離が起り、これは蒸留通路を介して反応系から除去する。温度は段階的に5～10℃の間隔で高めるが、その際に必要な最終縮合温度は所望の縮重合度nに相応する。ポリホルマルの高い分子量が望ましい場合には、

つまり、テトラブロムキシリレングリコールをパラホルムアルデヒドの形のホルムアルデヒドと直接反応させるといふ従来不成功に終つた方法でアルコールを付加的な反応成分としてバッチに存在させる場合に、経済的に単一反応工程で著しく低い経費で重合体ホルマルを製造できることが判明した。アルコールの存在はまたテトラブロムキシリレンビス（ β -ヒドロキシエチルエーテル）とホルムアルデヒドとの反応の著しく遅らかなかつ簡単な進行を許容する。アルコール反応成分は全反応式には含まれずかつまた単に僅少量で使われるに過ぎない。大部分のアルコールは溶剤及び脱水に使われる駆出剤と共に再び回収されかつ単独成分に分離することなく再び次のバッチに使用する。

アルコール成分としては直鎖状か又は分枝鎖状のC₃～C₈-アルコール、例えばブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、ヘプタノール並びにオクタノールのような飽

予定するジオール/ジアルキルホルマルのモル比を ≤ 1 にしかつ最終縮合温度（浴温）を $\geq 200^\circ\text{C}$ にすべきである。僅かに過剰のジアルキルホルマルを使用すると有利である。それというのもブタノールが留去する際の僅かではあるが損失を考慮すべきだからである。該反応条件下で溶剤として使用するo-ジクロルベンゼンの大部分又は全量が留去する。後者の場合には、反応の終結時に構造（1）のポリホルマルは若干着色された粒状生成物としてかつ構造（2）のポリホルマルは融液として存在する。

構造（1）及び（2）のポリホルマルについて記載した製法の欠点は、ジアルキルホルマルを予め独自の反応段階で合成し、単離しかつ精留により精製しなければならない点である。それ故、意外にもパラホルムアルデヒドの反応を可能にし或いはそれを著しく改良する新規方法によりポリホルマルの製造が良好に行なわれる。

和脂肪族アルコールを使うことができ、同様にベンジルアルコール、シクロヘキサノール並びにメチルグリコールのようなエーテルアルコールも使用することができる。ブタノールを使用すると優れている。

反応の溶剤としては、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン又はトリクロルベンゼンのような塩素化芳香族炭化水素並びにジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン又はジフェニルエーテルのような中性溶剤を使用することができる。優れているのはo-ジクロルベンゼンである。

式（4）によるアセタール形成の反応水を駆出するための駆出剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素を使うことができる。

使用するテトラブロムキシリレングリコール又はテトラブロムキシリレンビス（ β -ヒドロキシエチルエーテル）とパラホルムアルデヒ

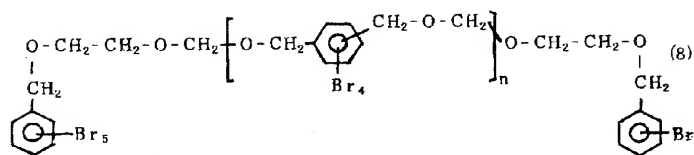
ドとのモル比は範囲 2 : 1 ~ 1 : 2 であつてよい。有利にも範囲 1 : 1 ~ 1 : 1.5 のモル比を適用する。

触媒としては、ジブチルホルマールのアセタール交換にも使用されるのと同じ化合物を使い、触媒用の酸の電量もまた同じである。非常に優れている実施形では反応成分のテトラブロムキシリレングリコール、パラホルムアルデヒド、ブタノール、触媒としての p-TS、溶剤としての o-ジクロルベンゼン並びに反応水の駆出剤としてのベンゼンを水分離器を具備している反応容器中で不活性ガス流の導通下にかつ攪拌下に 90 ~ 100 °C (浴温) に加熱する。約 4 時間で反応水をベンゼンとの共沸混合物として駆出し、引続いて温度を 1/2 時間で 150 °C に高めかつ下降冷却器 (absteigender Kühle) によりベンゼンを留去する。温度を 1.5 時間で段階的に間隔 10 °C で 220 °C に高め、それによりブタノール及び大部分の o-ジクロルベンゼンを反応容器から除去する。縮重

合を完結するためには浴温をなお 260 °C、殊に 240 °C に高めることができる。冷却後、触媒残分を除去するために、触媒用酸を中和する塩基性物質、例えばアンモニア又は炭酸水素アンモニウムを含有してよいメタノールで洗いかつ乾燥する。

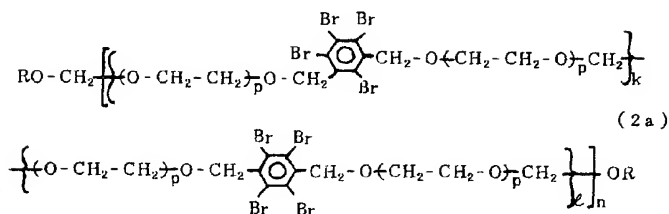
ポリホルマールは使用したジオールに対してほぼ定量的収率で得られる。

末端基として導入するには、ジオールと共にモノアルコール、殊にペンタブロムベンジル-β-ヒドロキシエチルエーテル又はトリス[ブロムメチル]-エタノールのようなブロム置換されているものを使用することができる。ブロム置換一価アルコールとジオールのモル比は 1 : 100 ~ 1 : 1 であつてよい。テトラブロムキシリレングリコールと末端基としてのペンタブロムベンジル-β-ヒドロキシエチルエーテルとをベースとするポリホルマールは次の構造 (8) を有する：



前記の構造のホルマールを製造するには、一価のブロム置換アルコールをジオールと一緒に反応バッチに加えるか、又はなお有利にはポリホルマール鎖状分子の形成が更に又は完全に実施されている時点でバッチに添加することができる。この操作法により、n = 1 の構造 (8) の短鎖状ホルマールの生成が著しく回避される。

同様に、テトラブロム-m-及び-p-キシリレングリコール-混合物及び/又はテトラブロム-m-及び-p-キシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)-混合物を使うことにより同一の鎖状分子中に基本骨格としてメタ-及びパラ-置換テトラブロムキシリレン基を有する次の構造 (2a)：



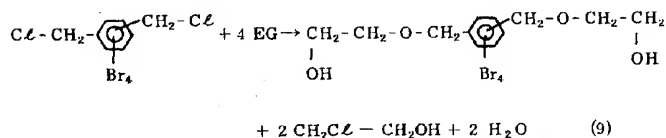
[式中 p は 0 又は 1 であり、n は k + l で、正の整数 2 ~ 200 でありかつ末端基 R は前記のものを表わす] の共重合体ホルマールの合成が可能である。

一般に、p-化合物の割合は m-及び p-化合物から成る混合物 100 モル% に対して 1 ~ 99 モル% であつてよい。

混合物中に o-化合物が含まれていてもよい。

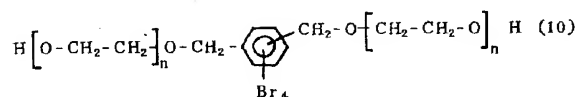
新規なテトラブロムキシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)の p-, m-及び o-異性体並びにペンタブロムベンジル-β-ヒドロキシエチルエーテルは p-, m-又は o-テトラブロムキシリレングリコロイドもしくは

それら異性体の混合物から或いはペンタブロムベンジルクロリドからエチレングリコールとの反応により得られる。この際に、テトラブロムキシリレンジクロリドもしくはペンタブロムベンジルクロリドを4～5倍重量のエチレングリコール(EG)と反応させる。総反応式(9)：



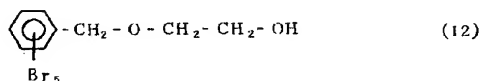
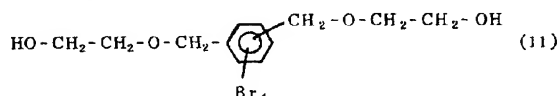
により進行するこの反応は範囲170～220℃の温度を必要とする。

この方法の欠点は、反応生成物として構造(10)：



のジオール混合物が生じることである。オキシ

構造式(11)及び(12)に相応する均一な反応生成物を生成することが明らかになった：



テトラブロムキシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)(11)もしくはペンタブロムベンジル-β-ヒドロキシエチルエーテル(12)への反応が、造塩及び中和に必要な量を著しく下まわる量の水酸化アルカリの存在で進行することは驚異的である。例えば高純度で、殆んど定量的収率のテトラブロムキシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)の合成には、造塩に化学量論的に必要な水酸化アルカリの半分よりも少なくても十分である。

優れた実施形では、固体の水酸化アルカリを

エチレン側鎖の平均連鎖長は反応成分テトラブロムキシリレンジクロリドとEGの重量比に応じて>1である。テトラブロムキシリレンジクロリド/EG 1:2の重量比の場合には、nは約2～3であり、1:4の重量比ではnは1.6～1.8でありかつ1:5の重量比ではnは範囲1.3～1.5である。この合成法の他の欠点は、過剰のEGを粘稠乃至ロウ状の物質である反応生成混合物から分離するのが非常に困難な点である。これは高真空、薄層で蒸留分離する(分子蒸留)か又は水で十分に洗うことにより行なわれなければならない、後者の場合には生成物の軟質で可塑性のコンシステンシーにより洗浄及び次の乾燥工程に長時間を要する。

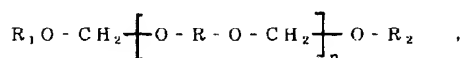
しかしながら、KOH又はNaOHのような水酸化アルカリの存在でEGのテトラブロムキシリレンジクロリドかつまたペンタブロムベンジルクロリドとの反応は著しく穏やかな条件下に範囲80～160℃、殊に120～140℃で、

エチレングリコール中に室温で溶解し、次にテトラブロムキシリレンジクロリドもしくはペンタブロムベンジルクロリドを加える。EG/テトラブロムキシリレンジクロリドもしくはEG/ペンタブロムベンジルクロリドの重量比は範囲4:1～1:1、殊に3:1～1.5:1である。テトラブロムキシリレンジクロリド/水酸化アルカリのモル比は範囲2:1～1:2、殊に1.5:1～1:1.5でありかつペンタブロムベンジルクロリド/水酸化アルカリのモル比は範囲4:1～1:1、殊に3:1～1.3:1である、反応温度80～170℃、殊に120～150℃に加熱しかつ反応を1～10時間、殊に2～8時間で終結させる。冷却する際に、形成された反応生成物(11)もしくは(12)の大部分は晶出する。結晶化は連続して徐々に水を添加して完結する。それを吸引ろ過し、水で洗浄して塩素を除去しかつ乾燥する。生成物を更に精製する必要はない。

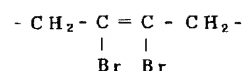
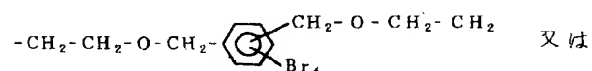
例えばテトラブロム-p-キシリレングリコ

ールを「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイティ (J. Am. Chem. Soc.)」, 93 (1971) 14, 3538~3540 頁により製造することができる。

本発明の他の目的は、重合体 - 又はオリゴマー - ホルマール並びに異性体テトラブロムキシレン - ビス - ヒドロキシエチルエーテル及びペンタブロムベンジル - β - ヒドロキシエチルエーテルをプラスチックの防焰剤として使用することでありかつ防焰剤として式：



[式中基 R は $-CH_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_4-CH_2-$



を表わし、末端基 R_1 及び R_2 は同じか又は異なる

熱可塑性物質に対するそのような添加物はその防焰作用と共に不所望な副作用を有している。それというのもそれらは熱可塑性物質の特性を不良に変化させかつその使用性を限定するからである。それ故、熱可塑性物質に粉末形で添加されかつその中で粉末として含まれる防焰性物質は、すべて所望の防焰作用において作用するばかりでなく、機械的特性を変える填料としても作用し、一般に脆性化しかつ引張伸び及び衝撃強さを低下させる。その上、熱可塑性プラスチック中へ導入する際に密着する他の添加物もまた種々の困難を惹起する。屢々それらは加工温度で極めて高い蒸気圧を有し、押出機又は射出成形機で著しい蒸気発生を惹起し、従つて加工を著しく困難にするかもしくはそれらは加工機で熱的負荷に絶えられず、分解する傾向を有し、かつ生成物の特性を雖然と変えかつ更に最終生成物を著しく高価なものにし得る付加的な安定剤を必要とする。

これら従来の防焰剤はすべて導入した後で熱

つていて、場合によりハロゲン置換されている、C - 原子 3 ~ 8 個を有する直鎖状か又は分枝鎖状アルキル基かもしくは 1 又は 2 個所アルキル - 又はヒドロキシアルキルエーテル基で置換されているアリール - 又はアルアルキル基を表わしかつ重合度 n は正の整数 2 ~ 200 を表わす] のハロゲン含有オリゴマー又は重合体ホルマールを含む有機ハロゲン化合物含有防焰性プラスチックである。

特に、新規重合体ホルマールを防焰性プラスチックの成分として含むのは有用である。

実際に、熱可塑性物質を製造又は加工する際にそれに防焰性物質を加えて熱可塑性物質を難燃化することは公知である。その際に一般に、熱可塑性物質である有機重合体と化学的類縁性を全く持たない物質、例えば金属酸化物、ハロゲンの臭素又は塩素もしくはまた磷及び窒素を含有する有機又は無機の低分子物質もしくは相互に防焰作用を強化するような化合物の混合物を使用する。

可塑性物質中で異質物として作用しかつ熱可塑性物質に応じてプラスチックから再び滲出するという傾向を多少強く有する。それ故、屢々既に室温でプラスチック体上に被膜が徐々に形成される。適用温度が室温よりも高い工業製品ではこのチョーキングは更に不快な結果をもたらす。それというのもその際にはチョーキングは極めて迅速かつ強力に行なわれるからである。防焰剤のこのチョーキングによりプラスチックの難燃性が次第に消失するばかりでなく、この種の特性を有するプラスチックを多くの用途、例えば防焰剤の が著しい妨害を惹起し得る電気装置集合体の建造には全く利用することができない。

ところで、防焰作用を有する新しい物質群が、前記の欠点を有しておらずかつ全く有利にも種々の熱可塑性物質に対して同じ程度に防焰剤として適当であることが驚異的にも判明した。

オリゴマー範囲の縮合度を有するホルマールがチョーキングしないで、この簡単に製造する

こともできるホルマールが屢々重合体ホルマールよりも優れていることが明らかになったことは驚異的である。

縮合度 n は、例えば末端基の種類と同様に重合体ホルマールの溶融範囲に影響し、従つて場合により種々の熱可塑性物質の加工温度を決定することもある。一般に、加工温度は $140 \sim 320^\circ\text{C}$ 、主に $230 \sim 290^\circ\text{C}$ である。本発明によりプラスチック中に包含されるすべてのホルマールはこの温度範囲で分解せずに溶融する。重合体ホルマールと熱可塑性物質との相溶性は非常に良く、それを例えば縮重合する間にもポリエステルに添加することができ、しかもその際にそれ自体は真空中の最終処理で及び高温処理で光学的にもまたは全く技術的にも不利な現象を呈さない。ホルマールの熱安定性もまた優れており、それ故それを熱可塑性物質の必要な加工温度範囲以上に加熱することができ、しかもその際に変色は起らない。

プラスチックとしては、熱可塑性重合体並び

一般に、防焰性プラスチックの製造は、成形材料から行なうが、この成形材料にこのための添加物とコンパウジングする際に防焰剤を添加する。填料含有耐燃性熱可塑性プラスチックを製造する場合は、本発明による防焰剤を填料と別々に別は一緒に熱可塑性成形材料中に装入することができる。そのように生成した成形材料は殊に中実又は強化防焰性射出成形体の製造に好適である。

しかしながら防焰剤の相容性は良好であるので、防焰剤をその密度のプラスチック顆粒に添加することでもできる。防焰剤の安定性は優れているので、これらを重合もしくは縮重合の間に、例えばポリエステルの縮重合の最終段階で加えることができる。

実施例による防焰性プラスチックの試験から、 200°C までの加温貯蔵で部分的に 1 mmHg 範囲の真空で、この厳しい試験条件下でもオリゴマー及びポリマーホルマールが意外にもプラスチックから滲出したり或いは移行したりする

に縮重合体、就中線状ポリエステル、ポリオレフィン、ポリスチレン及びABS樹脂が該当するが、ポリアセタール、ポリウレタン及び他のプラスチックもまた該当する。

本発明による防焰性プラスチックはオリゴマー又は重合体ホルマール $5 \sim 30$ 、一般に $5 \sim 20$ 、殊に $7 \sim 12$ 重量%を含有してよい。

大部分の場合に、アンチモン-又は硼素化合物のような相乗作用物質を $2 \sim 12$ 、殊に $4 \sim 7$ 重量%の量で添加するのは有利であるが、不可欠なものではない。

防焰作用は金属化合物、特に燐化物又は炭酸塩もしくは他の弱酸の塩の添加により特に元素 Sb 、 Fe 、 Zn 、 B 及び Pb のそれらにより高まる。

重合体ホルマールのハロゲン含量は Br $35 \sim 85$ 、殊に $50 \sim 75$ 重量%並びに場合により付加的に塩素数%乃至約 5 重量%の範囲である。

ことがないことが明らかになった。

それ故、本発明によるプラスチックは、屢々強く加熱されるプラスチック体の不変の耐焰性を長時間にわたつて必要とする場合、例えば装璜部材、建造物のファサードプレート等で特に有利に使われる。

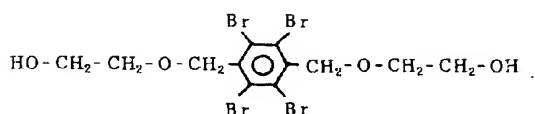
重合体ホルマールの前記式において、末端基の種類及び配分を分析的に測定したので、これは統計的にその被験体に明するものであつて、個々の分子に關してではない。

次に本発明を実施例につき詳説するが、これに限定されるものではない。なお、高い臭素含量の公知の良好な有効作用を呈する防焰剤との比較を一部行なう。

例1 (テトラブロムキシリレン-ビス(β -ヒドロキシエチルエーテルの製造)

攪拌機及びガス導入管を具備する反応容器中に EG 100 g を用意しかつ固体水酸化ナトリウム 4.0 g (0.1 モル)を加えかつこれを弱い窒素流の導入下に室温で5時間で溶解する。

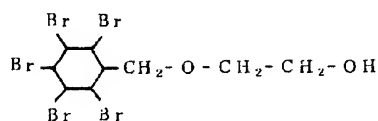
その後、テトラブロム - p - キシリレンジクロリド 49.06 g (0.1 モル) を加えかつ反応温度 140 °C に加熱する。1 ~ 2 時間でテトラブロムキシリレンジクロリドが反応下に溶解する。140 °C で合計 8 時間の反応時間後に、バッチを冷却させると、大部分のテトラブロム - p - キシリレン ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) が晶出する。水 200 ml を攪拌下に 1 時間で加えかつ結晶反応生成物を吸引濾取しかつ水で洗浄して Cℓ を除去する。室温で一定の重量になるまで乾燥する。収量は 51.6 g で、95 重量% に相当する。IR - 及び NMR - スペクトルにより次の構造の化合物が存在する：



を吸引濾取し、水で洗って Cℓ を除去しかつ乾燥させる。

収量は 50.9 g (= 96 %) である。

IR - 及び NMR - スペクトルにより次の構造の化合物が存在する：



	実測値	計算値
OH - 数	98	102
Br	69.6	73.1
Cℓ*	3.1	—
融点	130 ~ 134 °C	—

*Cℓ の割合は、ペンタブロムトルエンからペンタブロムベンジルクロリドを製造する際に芳香族核中での僅かな臭素 / 塩素 - 交換の結果である。

例 3 (ジアルキルホルマール法による式 (1) のポリホルマールの製造)

実測値

OH - 数	196	207
Br	53.9	59.0
Cℓ*	3.6	—
融点	94 ~ 98 °C	—

*Cℓ の割合は、テトラブロム - p - キシリレンからテトラブロム - p - キシリレンジクロリドを製造する際に芳香族核中の僅かな臭素 / 塩素 - 交換の結果である。

例 2 (ペンタブロムベンジル - β - ヒドロキシエチルエーテルの製造)

攪拌機及びガス導入管を備えている反応容器中で固体水酸化ナトリウム 2.0 g (0.05 モル) を EG 100 g 中で室温で攪拌及び弱い窒素流の導通下に溶解する。その後、ペンタブロムベンジルクロリド 50 g (0.096 モル) を加えかつ温度を 8 時間 140 °C に高める。冷却する際に、主要量の反応生成物が晶出する。水 150 ml を攪拌下に 1 時間で加えかつペンタブロムベンジル - β - ヒドロキシエチルエーテル

攪拌機及び下降冷却系を具備する反応容器中に、o - ジクロルベンゼン 200 ml を用意しかつテトラブロム - p - キシリレンジグリコール 152.8 g (0.336 モル)、ジブチルホルマール 59.2 g (0.369 モル) 及び p - T S (アセタール交換用触媒) 1.06 g を添加する。テトラブロムキシリレンジグリコールとジブチルホルマールのモル比は 1 : 1.1 である。窒素流の導通下に反応温度に加熱する。浴温 150 ~ 160 °C でアセタール交換は開始し、これはブタノール脱離で認められる。温度を段階的に 10 °C の間隔で 2 時間で 240 °C に高め、反応の終結時には大部分の溶剤として使用した o - ジクロルベンゼンが留去しかつ反応生成物は微粒状物質として残留 o - ジクロルベンゼン中に懸濁して生じる。

濃アンモニア水 (p - T S の中和) を 5 容量含有するメタノールでポリホルマールを十分に洗いかつ 150 °C まで乾燥する。

熔融範囲 274 ~ 285 °C のポリホルマール

14.9 g が得られる。テトラブロムキシリレングリコールに対して収率は95%である。

IR - スペクトルはテトラブロムキシリレン残基の吸収帯と共に多重線を範囲 $1000 \sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ で示し、これはアセタール官能基に相関させることができる。 3460 cm^{-1} の弱い OH - 振動は OH 末端基の存在を示す。

臭素含有率は68.2%である。

熱てんびん(空気; 加熱率 $8^\circ\text{C}/\text{分}$) 上でポリホルマールは次の重量損失を示す: 273°C で1%; 310°C で5% 及び 318°C で10%。
例4 (優れた実施形による式(1)のポリホルマールの製造)

テトラブロム - p - キシリレングリコール 22.7 g (0.5 モル)、パラホルムアルデヒド 16.5 g (0.55 モル)、p - TS 1.5 g、ブタノール 17.5 g、溶剤としての o - ジクロルベンゼン 12.5 ml 及び反応水の駆出剤としてのベンゼン 100 ml を冷却系及び水分離器を具備している反応容器中に装入しかつ弱い窒素流

の導通下に 100°C (浴温) に加熱する。3 時間で式(4)による反応水を系から除く。下冷却系の設備により浴温を0.5 時間で 150°C に高めかつ 150°C で0.5 時間放置する。段階的に 10°C の間隔で温度を2 時間で 220°C に高めかつ1 時間放置する。この間にベンゼン、ブタノール及び溶剤として使用した一部の o - ジクロルベンゼンが留去する。構造式(1)中の重合度 n を高めるには、o - ジクロルベンゼンがもはや留出しなくなるまで更に 240°C に加熱する。冷却後、粒状ポリホルマールを例3と同様に洗浄しかつ乾燥する。

ポリホルマール 22.5 g が得られ、これは IR - 試験で構造式(1)と一致する。末端基は約 $2/3$ がテトラブロムキシリレングリコールから発生し、残りはブチル末端基から成る。収率は96.5%、溶融範囲は $280 \sim 295^\circ\text{C}$ である。

臭素含有率は元素分析により68.8%である。

TGA による重量損失(加熱率 $8^\circ\text{C}/\text{分}$; 空気)は 297°C で1%、 310°C で5% 及び 315°C で10% である。

4a)

例4に相応するが、パラホルムアルデヒド 0.5 モルを使用しかつ 240°C までの縮合温度で、臭素含有率69.2% 及び溶融範囲 $250 \sim 270^\circ\text{C}$ のホルマールが得られ、その末端基は主にテトラブロムキシリレングリコールから由来する。

4b)

例4の作業法によるが、但しパラホルムアルデヒド 0.58 モルを使用しかつ 240°C までの縮合温度で、臭素含有率69% 及び溶融範囲 $236 \sim 260^\circ\text{C}$ のポリホルマールが得られ、その末端基は約半分がテトラブロムキシリレングリコールからのものでありかつ残りの半分はブチル末端基から成る。

例5 (例4に対する比較例、ブタノール添加なし)

テトラブロム - p - キシリレングリコール 45.4 g (0.1 モル)、パラホルムアルデヒド 3.3 g (0.11 モル)、p - TS 0.4 g、溶剤としての o - ジクロルベンゼン 30 ml 及び反応水の駆出剤としてのベンゼン 40 ml を冷却系及び水分離器を具備する反応容器中に用意しかつ弱い窒素流の導通下に 100°C (浴温) に加熱する。反応水は殆んど生ぜず、それに対して冷却系の内壁にポリホルムアルデヒドの白色被膜が生じる。それにもかかわらず反応 - 及び温度処理による実験を例4と同様に最後まで行なう。定点(融点) $246 \sim 249^\circ\text{C}$ の生成物 4.1 g が得られ、これは IR - スペクトル比較により原料のテトラブロム - p - キシリレングリコール(融点 $250 \sim 253^\circ\text{C}$) と同一であることが明らかになる。

例6 (例4に対する比較例、ブタノールの添加なし)

例5の方法によるが、大過剰のパラホルムアルデヒド(テトラブロムキシリレングリコール

ノバラホルムアルデヒド = 1 : 1.5 のモル比) で同様に不変化の使用物質テトラブロムキシレングリコールだけが回収された。

例 7

テトラブロム - p - キシリレングリコール 22.7 g (0.5 モル)、バラホルムアルデヒド 19.5 g (0.65 モル)、p-TS 1.2 g、ブタノール 170 g、o - ジクロロベンゼン 125 ml 及び反応水の駆出剤としてのベンゼン 100 ml を例 4 と同様に配置した反応容器中で弱い窒素流の導通下に 100°C (浴温) に加熱する。反応水を 3 時間で系から駆出する。下降冷却系の設置後、浴温を 0.5 時間で 150°C に高めかつ 150°C で 0.5 時間放置する。10°C の間隔で段階的に温度を 1 時間で 180°C に高めかつ 180°C で 2 時間放置する。

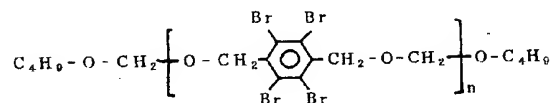
約 $\frac{1}{5}$ のパッチを反応容器から取り出す。冷却する際にポリホルマールが沈殿する。これを若干の $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を含有する (触媒残分の中和) メタノールで洗いかつ 150°C までで乾燥す

る (試料 7 a)。

残りのパッチを 200°C に加熱しかつ 200°C で 1 時間放置し、その後再び試料を採取しかつ前記のように後処理する (試料 7 b)。

パッチを更に 1 時間 220°C (試料 7 c)、240°C に 1 時間 (試料 7 d) 並びに 260°C に 1 時間 (試料 7 e) 保持しかつその都度の試料を採取しかつ試料 7 a のように洗浄しかつ乾燥する。

IR - 分析により、生成物 7 a ~ 7 e はブチホルマール末端基を有する次の構造のポリホルマールである：



縮重合度 n と元素分析により測定可能なポリホルマールの臭素含量 [Br] との間には次の関係式 (14) が成立する：

$$n = \frac{160 \cdot [\text{Br}]}{31966 - 466 \cdot [\text{Br}]} \quad (14)$$

各々の縮重合段階で採取した試料 7 a ~ 7 e の臭素含有率 [Br] 並びに式 (14) により決定した縮重合度 n を次表に示す：

ポリホルマール	実測値 [Br]	n (式 (14) による)
7 a	58.9	2
7 b	63.3	4
7 c	67.1	15
7 d	67.8	29
7 e	68.1	47

ポリホルマールの溶融範囲：7 a 208 ~ 220°C；7 b 236 ~ 260°C；7 c 250 ~ 270°C；7 d 275 ~ 285°C；7 e 289 ~ 292°C

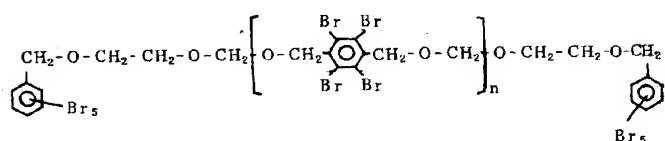
例 8 (遮断末端基を有するポリホルマールの製造)

テトラブロム - p - キシリレングリコール 22.7 g (0.5 モル)、バラホルムアルデヒド 19.5 g (0.65 モル)、p-TS 1.3 g、ブタノール 160 g、溶剤としての o - ジクロロベンゼン 100 ml 及び反応水の駆出剤としての

ベンゼン 100 ml を、冷却系及び水分離器を具備する反応容器中に装入しかつ弱い窒素流の導通下に 95°C (浴温) に加熱する。反応水を系から 3.5 時間で排出する。下降冷却系を設けることにより浴温を 1 時間で 160°C に高めかつ 0.5 時間 160°C に放置する。10°C の間隔で段階的に 1.5 時間で 210°C に加熱する。その温度に達した後で、ペンタブロムベンジル - β - ヒドロキシエチルエーテル 54.7 g (0.1 モル) を加えかつ 220°C で 1 時間及び 240°C で 1 時間反応させる。

冷却後、ポリホルマールを重炭酸アンモニウム含有メタノールで洗いかつ 150°C までで乾燥させる。

溶融範囲 210 ~ 225°C の次の構造を有するポリホルマール 280.2 g が得られる：



例 9 (ジブチルホルマール法による式 (2) のポリホルマールの製造)

テトラブロム - p - キシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) 90 g (0.166 モル)、ジブチルホルマール 32.9 g (0.205 モル) 及び p-TS 0.66 g を o - ジクロルベンゼン 150 ml 中に溶かしつつ下降冷却機を具備する反応容器中で弱い窒素流の導通下に 150°C (浴温) に加熱する。間隔 10°C で温度を段階的に、アセタール交換の際に脱離するブタノールが適当な速度で留去するように高める。浴温 200°C で 1 時間放置しかつ一部のバッチ溶液を試料 9 a として採取する。

温度を 220°C に高めかつ 1 時間後に試料 9 b を採取する。

240°C で 1 時間後に試料 9 c を採取しかつバッチを 260°C で 1 時間後に中断する (試料 9 d)。浴温 240°C で溶剤は留去しておりかつポリホルマールは融液として存在し、試料 9 a 及び 9 b はその溶液からメタノール中へ注入す

シリレンジクロリドを製造する際に行なう僅かな臭素/塩素 - 交換の結果である。

末端基は約半分がブタノール及び使用したジオールに由来する。

例 10 (式 (2) のポリホルマールの製造)

テトラブロム - p - キシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) 108.4 g (0.2 モル)、パラホルムアルデヒド 6.6 g (0.22 モル)、p-TS 1.0 g 及びブタノール 80 g、溶剤としての o - ジクロルベンゼン 50 ml 及び反応水の駆出剤としてのベンゼン 50 ml を、冷却系及び水分離器を具備する反応容器中でかつ弱い窒素流の導通下に 100°C (浴温) に加熱する。反応水を 2.5 時間で駆出する。下降冷却系の設置により浴温を 150°C に高める。間隔 10°C で段階的に温度を 240°C に高めかつ 240°C、1 時間で、この温度で揮発性のすべての物質は留去する。冷却後、ポリホルマールをメタノールで洗いかつ乾燥させる。構造式 (2) のポリホルマール 106 g が溶融範囲 70

ることにより沈殿させた (可塑性で沈殿したポリホルマールはメタノール下に放置させる際に固体の粒状生成物に固化する)。

ポリホルマール 9 a ~ 9 d はメタノールで洗浄後室温で乾燥させた。

ポリホルマールの溶融温度及び粘度は次の通りである:

ポリホルマール	溶融範囲 °C	η_{sp}/c ¹⁾ ml/g
9 a	60 - 70	2.9
9 b	65 - 75	5.7
9 c	75 - 80	16.4
9 d	75 - 80	17.1

1) o - ジクロルベンゼン中で (25°C) $c=0.01$ g/ml

THF 中のポリホルマール 9 c のゲルクロマトグラフィーによりピーク_{max} は 450 Å であり、これは構造式 (2) の縮重合度 $n \approx 30$ に相当する。ポリホルマール 9 c の元素分析は臭素 52.9% 及び塩素 2.3% を呈する。塩素含量は、テトラブロムキシレンからテトラブロムキ

~ 80°C、元素分析により測定したハロゲン割合臭素 52.8% 及び塩素 2.6% 並びに還元比粘度 14.6 ml/g で得られる。THF (テトラヒドロフラン) 中のゲルクロマトグラフィー (ピーク_{max} 365 Å) により構造式 (2) のポリホルマールは約 24 個の基本骨格を含有している。

例 11

テトラブロム - p - キシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) 0.1 モル及びテトラブロムキシレングリコール 0.1 モルの使用下に例 10 に相応して行なうと、Br 約 60% 及び溶融範囲 120 ~ 140°C のポリホルマールが得られる。

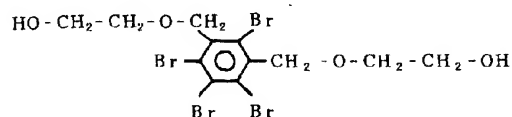
例 12 [テトラブロム - m - キシリレン - ビス (β - ヒドロキシエチルエーテル) の製造]

攪拌機及びガス導入管を具備する反応容器中に EG 175 g を予め装入し、固体水酸化ナトリウム 4.4 g (0.11 モル) を加えかつこれを

弱い窒素流の導通下に室温で5時間で溶解する。その後、テトラブロム-m-キシリレンジクロリド49.06g(0.1モル)を加えかつ反応温度140℃に高める。1~2時間でテトラブロムキシリレンジクロリドは反応下に溶解する。140℃で計8時間の反応後にバッチを冷却させると、その際に主要量のテトラブロム-m-キシリレン-ビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)が晶出する。攪拌下に1時間で水200mlを添加しかつ結晶反応生成物を吸引濾取しかつClが除去されるまで水で洗浄する。室温で一定の重量になるまで乾燥させる。

収量は49.0gであり、テトラブロム-m-キシリレンジクロリドに対して90%に相当する。

IR-及びNMR-スペクトルにより次の構造の化合物が存在する:



ブチルホルマールのモル比は1:1.2である。窒素流の導通下に反応温度に加熱する。浴温150~160℃でアセタール交換が開始し、これはブタノール脱離で観察される。温度を段階的に10℃の間隔で2時間で240℃まで高めかつ240℃で1時間保持すると、溶剤として使用した大部分のo-ジクロルベンゼンは留去しかつ反応生成物は残留o-ジクロルベンゼン中に懸濁している微粒状生成物として生じる。ポリホルマールをメタノールで1回、引続いて5容量%-アンモニア水溶液(p-TSの中和用)を含有するメタノールで洗いかつ170℃まで乾燥させる。

ポリホルマール151gが溶融範囲289~304℃で得られる。収率はテトラブロムキシリレンジクロリドに対して96%である。

ポリホルマールのIR-スペクトルは次の吸収帯を示す(s=強い、m=普通、w=僅かに強い):

	実測値	計算値
OH-数	198	207
Br	54.3	59.0
Cl*	3.2	-
融点	108~114℃	-

Cl-割合は、テトラブロム-m-キシリレンからテトラブロム-m-キシリレンジクロリドを製造する際に芳香族核で行る僅かな臭素/塩素-交換の結果である。

例13〔ジアルキルホルマール法によるポリホルマール(ベンゼン核でC-含有連鎖のm-位を有する式(1)のホルマールに相当)の製造〕

攪拌機及び下降冷却系を具備する反応容器中にo-ジクロルベンゼン170mlを予め装入しかつテトラブロム-m-キシリレンジクロリド152.8g(0.336モル)、ジブチルホルマール64.5g(0.403モル)及びp-TS(アセタール交換用触媒として)0.95gを添加する。テトラブロムキシリレンジクロリド/ジ

3 5 7 0 cm^{-1}	(w)}	γ (OH) 末端基
3 4 5 0 "	(w)}	
2 9 3 0 "	(w)}	γ (CH ₂)
2 8 8 0 "	(w)}	
1 5 3 0 "	(m)	γ (C = C) アロマート
1 4 6 5 "	(m)	δ (CH ₂)
1 3 5 0 "	(s)	γ (C - o -) アセタル
1 2 2 0 "	(s)	
1 1 5 5 "	(m)	
1 1 0 0 " }	(s)	
1 0 6 0 " }		
1 0 4 0 " }		
1 0 0 0 " }		
9 7 0 "	(m)	
9 3 5 "	(m)	

IR-スペクトルはテトラブロムキシリレン残基の吸収帯と共に範囲1000~1110 cm^{-1} で多重線を呈し、これはアセタール官能基のものである。3450 cm^{-1} の弱OH-振動は連鎖末端のOH-末端基を表わす。

熱てんびん（空気；加熱率8℃/分）でポリホルマールは次の重量損失を示す：282℃で1%、312℃で5%及び321℃で10%。

例14（優れた実施形によるポリホルマール（但し核のm-置換基を有する）の製造）

テトラブロム-m-キシリレングリコール 200g（0.44モル）、パラホルムアルデヒド17.2g（0.57モル）、p-TS 1.32g、ブタノール155ml、溶剤としてのo-ジクロルベンゼン111ml及び反応水の駆出剤としてのベンゼン130mlを、冷却系及び水分離器を具備する反応容器中に予め装入する。テトラブロム-m-キシリレングリコール/ホルムアルデヒドのモル比は1：1.3である。

弱い窒素流の導通下に100～110℃（浴温）に加熱しかつ式（4）による反応水を3時間で系から除去する。下降冷却系の配置後、浴温を0.5時間で160℃に高める。5℃の間隔で段階的に温度を1.5時間で190℃に高め、次に1時間で240℃に高める。既に190℃

に達した時にベンゼン及びブタノールは留去しかつポリホルマールは溶液から析出し始める。構造式（1）の重合度nを高めるために、大部分のo-ジクロルベンゼンの留去により漸次濃縮する懸濁液をなお1.5時間240℃に保持する。冷却後、粒状ポリホルマールを例2と同様に洗浄しかつ乾燥させる。ポリホルマール203gが得られ、これはIR-試験により構造式（1）と同一である。収率はほぼ完全であり、熔融範囲は314～328℃である。

臭素含有率は元素分析により68.1%である。大気下、200℃で熱的貯蔵での重量損失は24時間後に2.4%及び72時間後に5.3%である。

例15

パラホルムアルデヒド13.2g（0.44モル）を使用して例14の方法を行なう場合に、ポリホルマールが臭素含有率69.2%及び熔融範囲292～312℃で得られ、この末端基はIR-分析により主としてテトラブロム-m-キシ

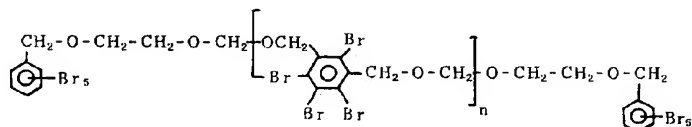
リレングリコールから由来している（構造式（5））。

例16（遮断末端基を有するポリホルマールの製造）

テトラブロム-m-キシリレングリコール 227g（0.5モル）、パラホルムアルデヒド19.5g（0.65モル）、p-TS 1.3g、ブタノール160g、溶剤としてのo-ジクロルベンゼン100ml及び反応水の駆出剤としてのベンゼン100mlを、冷却系及び水分離器を具備する反応容器中に装入しかつ弱い窒素流の導通下に95～110℃（浴温）に加熱する。3時間で反応水を系から除去する。下降冷却系を設けることにより浴温を1時間で160℃に高めかつ10℃の間隔で段階的に1.5時間で200℃に加熱する。この温度に達した後でペンタブロムベンジル-β-ヒドロキシエチルエーテル54.7g（0.1モル）を加えかつ200℃で1時間、240℃で1時間反応させる。

冷却後、ポリホルマールをメタノールで、次

にアンモニア含有メタノールで洗いかつ170℃まで乾燥させる。次の構造を有する熔融範囲250～263℃のポリホルマール278gが得られる：



例17（式（2）のポリホルマールの製造）

テトラブロム-m-キシリレン-ビス（β-ヒドロキシエチルエーテル）108.4g（0.2モル）、パラホルムアルデヒド6.6g（0.22モル）、p-TS 1.1g、ブタノール80g、溶剤としてのo-ジクロルベンゼン50ml及び反応水の駆出剤としてのベンゼン50mlを、冷却系及び水分離器を具備する反応容器中に予め装入しかつ弱い窒素流の導通下に100℃（浴温）に加熱する。2.5時間で反応水を除去する。下降冷却系を設けることにより浴温を150℃に高める。10℃の間隔で段階的に温度を240℃

に高めかつ240℃、1時間でこの温度で揮発性の物質すべてを留去させる。冷却後、ポリホルマールをメタノールで洗いかつ乾燥させる。

融融範囲95～102℃(コッ플ラーバンク Kofler - Bank)、元素分析で測定した臭素53.1%及び塩素1.9%のハロゲン含有率及び還元比粘度(1%
-o-ジクロルベンゼン中で)26.6 ml/gの構造(2)のポリホルマール104.5gが得られる。

例18

テトラブロム-m-キシリレングリコール0.1モル及びテトラブロム-m-キシリレンビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)0.1モルを使用して例17に相応して行なうと、融融範囲(コッ플ラーバンク)65～80℃及び還元比粘度16.4 ml/gを有するポリホルマールが得られる。

例19(部分アセチル化テトラブロム-m-キシリレングリコールの使用)

冷却機及び水分離器を具備する反応容器中に

融融範囲297～306℃の構造式(1)のポリホルマール141gが得られる。

ポリホルマールは200℃で空気下に重量損失を7時間で1.9%、24時間で3.1%及び48時間で4.2%を呈する。

例20(テトラブロム-m-キシリレングリコール及びテトラブロム-p-キシリレングリコールから成る混合ポリホルマールの製造)

テトラブロム-m-キシリレングリコール227g(0.5モル)、テトラブロム-p-キシリレングリコール227g(0.5モル)、パラホルムアルデヒド33.9g(1.1モル)、触媒のp-TS 2.5g、ブタノール300ml、溶剤のo-ジクロルベンゼン200ml及び反応水の駆出剤としてのベンゼン140mlから例3の作業法によりp=0及びk/l=1:1の比の構造(2a)のコポリホルマールが得られる。

収量は融融範囲250～270℃のポリホルマール451gである。

アセチル基含有率33モル%の部分的にアセチル化されたテトラブロム-m-キシリレングリコール160g、パラホルムアルデヒド13.8g、p-TS 1.04g、ブタノール160ml及び溶剤としてのo-ジクロルベンゼン88ml及び反応水の駆出剤としてのベンゼン100mlを装入しかつ弱い窒素流の導通下に浴温100℃でアセチル形成による反応水を2.5時間で除去する。浴温を下降冷却機の配置により125～130℃に高めると、その際にベンゼンと共に臭いでも明瞭に認知することができる量の酢酸ブチルと一緒に留出する。温度を1時間で160℃に高めかつ5℃の間隔で1.5時間で190℃に高めかつ0.5時間放置する。240℃に加熱後(これにより大部分のo-ジクロルベンゼンが反応容器から除かれる)、この温度で1.5時間放置する。

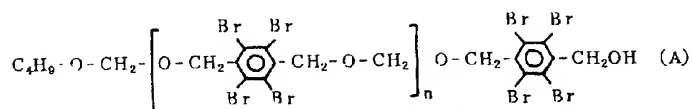
粒状で沈殿するポリホルマールをメタノール及び水酸化アンモニウム含有メタノールで洗いかつ180℃までで乾燥する。

例21

a) テトラブロム-m-キシリレンビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)及びb) テトラブロム-p-キシリレンビス(β-ヒドロキシエチルエーテル)をa:b=30:70(I)及び60:40(II)のモル比で含有するそれらから成るコポリホルマールが例9に相応してこのモル比の適用により良好な収率で得られる。

例22(使用)

融融範囲236～260℃及び臭素含有率69%の式:



のオリゴマーホルマールを9重量%の量でSb₂O₃ 4重量%と共に二本スクリー押出機で、全量が100であるような量のポリテトラメチレンテレフタレート(PTMT 7red 1.48)中に装入する。引出されたコード状物を造粒しかつアンダーライタース・ラボラトリーズ(Under-

writers' Laboratories), UL 94 による試験用に大きさ $1.6 \times 12.7 \times 12.8$ mm の被験体に射出成形する。A の代りに同量のデカブロムジフェニルを含有する混合物で全く同様に行なう。両方のパッチは UL-94-試験で評価 VO/VO、即ち自己消火性に関する最高評価を有する。しかし被験体を 7 日間 150°C に加熱する場合に、本発明による材料は不変であるが、他方では、主にデカブロムジフェニルから成る強力な白色被覆をふき取ることができる。

相応する結果が、例 1 により繰返す際に得られ、その際にポリエステル他方の例としてポリエチレングリコールテレフタレートを選択した。

例 1 を更に繰返す際に、約 1.4 の η_{red} の高温熔融性 PTMT は熔融範囲約 $230 \sim 260^\circ\text{C}$ の (A) 式の物質により相応する結果を備えている。

例 2 3

例 2 2 に記載したようにして、熔融範囲 250

" 不合格 " であつた。

例 2 4

次の組成で 3 種類の混合物を製造した：

PTMT	57 重量部
ガラス繊維	30 "
防焰剤	9 "
Sb_2O_3	4 "

a) 防焰剤としてオリゴマー B を含有

b) " " 市販のペンタブロムジフェニルエーテルを含有

c) " " 市販のテトラブロムキシレンを含有

各々の混合物を押出機で造粒加工する。本発明による混合物 a) だけが困難なく加工することができ、b) 及び c) は加工温度で著しく蒸発する。3 種類の顆粒から被験体を射出成形する。

結果

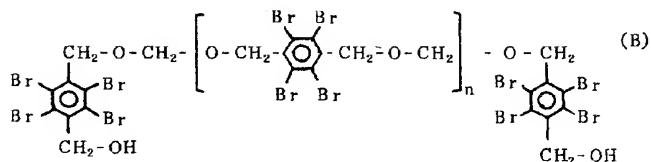
UL 94 : a) 及び b) VO/VO

c) " 不合格 "、これ以上試験しない

150°C で 7 日後の重量損失： a) 0.2 %

b) 3.6 %

$\sim 270^\circ\text{C}$ 及び臭素含有率 69.2% を有する式：

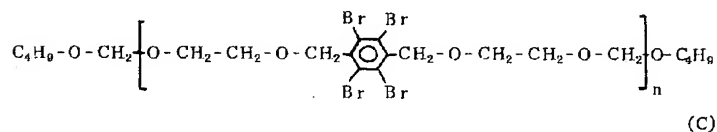


のオリゴマーホルマール及び比較用のオクタブロムジフェニルを、例 1 と同様の調製法で、使用する。それにより生成された被験体は UL-94-試験で評価 VO/VO を有する。被験体をガラスフラスコ中、圧力 1 mmHg で 200°C に 7 時間加熱する際に、本発明による被験体は不変であるが、比較モデルを含むフラスコ中で、比較的低温の部分にオクタブロムジフェニルから成っている著量の白色結晶が析出する。比較モデルの重量損失はその際に 2 重量 % である。

本発明による被験体の燃焼試験により加熱後にも不変で結果は VO/VO であることが認められたが、比較モデルは迅速に燃焼しかつ評価は

例 2 5

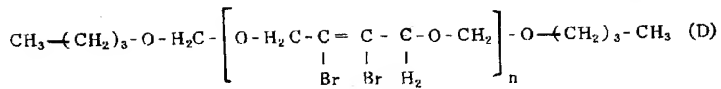
熔融範囲 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ の式 (C) のオリゴマーホルマールを 10 重量 % の量で Sb_2O_3 5 重量 % と共に半耐衝撃性ポリスチレンと混合し、二本スクリー押出機で造粒加工しかつ射出成形機で UL-94-試験の被験体に射出する。



70°C に 14 日間加熱した後で被験体の表面に被膜は全く認められない。UL-94-試験により加熱 (70°C 、168 時間) の前後で評価 VO が得られる。

例 2 6

熔融範囲 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ の式 D のオリゴマーホルマールを Sb_2O_3 12 重量 % 及び 5 重量 % と共に ABS 樹脂に二本ローラミル上で混合し、次にカレンダーシートを粉碎しかつ被験体に射出成形する。



UL-94-試験により14日間70℃で行なう加熱処理の前後で評価VO/VOが得られ、被験体でチョーキングは認められない。

例27

式CのオリゴマーホルマールをSb₂O₃ 11重量%及び5重量%とポリプロピレン中に混入し、混合物を押し出し成形して造粒しかつ被験体に射出成形する。UL-94-試験により評価VO/VOが得られ、チョーキングは70℃で14日間貯蔵した後でも起らない。

例6により相応する方法で繰返すと、同じ試験結果が得られるが、その際にポリプロピレンを同量のa) 低圧ポリエチレン(d=0.92)及びb) 高圧ポリエチレン(d=0.94)に代える。

例28 (式Dのポリホルマルの製造)

攪拌機及び下降冷却系を具備する反応容器中

レフタレート及びb) ポリエチレン中に装入する。

LOI及びUL94による防焰作用は良好でありかつ重量損失(150℃、7日間)は著しく低い。

にジブロムブテンジオール147.6g(0.6モル)、ジブチルホルマール124.8g(0.78モル)、触媒としてのp-トルエンスルホン酸0.9g及び溶剤としてのo-ジクロルベンゼン120mlを装入する。反応成分のジブロムブテンジオール/ジブチルホルマルのモル比は1:1.3である。弱い窒素流の導通下に156℃(浴温)に加熱しかつ温度を間隔10℃で、アセタール交換により形成されるブタノールが適当な速度で留去するように高める。220℃に達したら、この温度で揮発性のすべての物質を1時間で留去させる。室温に冷却後、凝固するポリホルマル融液をメタノールで洗いかつ120℃まで乾燥させる。熔融範囲140~160℃及び臭素含有率61%の構造式Dのポリホルマル149.7gが得られる。

例29

例12~17による重合体ポリホルマルを10重量%の量でSb₂O₃ 3重量%と共に二本スクリュウ押し出機上でa) ポリテトラメチレンテ

6. 添附書類の目録

- | | |
|------------------------|----|
| (1) 明細書 | 1通 |
| () 図面 | 通 |
| (2) 委任状 | 1通 |
| (3) 優先権証明書 | 3通 |
| () 出願審査請求書 | 通 |

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 ドイツ連邦共和国グイッテン・ボンメルン・アカツイエングエーク 13
氏名 ゲルハルト・シヤーデ
住所 ドイツ連邦共和国ノインキルヘン・ゼールシャイト1・イム・インメンタール 42
氏名 エゴン・ノルベルト・ペータエゼン
住所 ドイツ連邦共和国トロイスドルフ・アルテンラーテル・シュトラッセ 2
氏名 ゲルハルト・ビール
住所 ドイツ連邦共和国トロイスドルフ・エシユマル・レンブラント・シュトラッセ 29
氏名 ヘルバート・クリンケンベルク
住所 ドイツ連邦共和国ザンクト・アウグスティン・ニーダーベルク・ドラツヘンフェルスシュトラッセ 49
氏名 グエルナー・シュミット

(2) 代理人

住所 〒900 沖縄県那覇市上之屋303-8
氏名 弁護士 ラインハルト・アインゼル



代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ
(ほか1名)